

Requested document:**[JP5179599 click here to view the pdf document](#)**

LATEX FOR PAPER COATING

Patent Number: JP5179599

Publication date: 1993-07-20

Inventor(s): ISHIKAWA TETSUO; others: 02

Applicant(s): SUMITOMO DOW LTD

Requested Patent: [JP5179599](#)

Application Number: JP19910361482 19911227

Priority Number(s):

IPC Classification: D21H19/56; D21H19/44

EC Classification:

Equivalents: JP3172883B2

Abstract

PURPOSE: To provide a paper-coating latex containing two specific kinds of polymer latex containing butadiene component and giving a printing paper having high surface strength and stiffness and free from print nonuniformity.

CONSTITUTION: The objective latex is composed of (A) 65-95wt.% (in terms of solid) of a polymer latex composed of (i) 15-40wt.% of butadiene, (ii) 0.5-8wt.% of an ethylenically, unsaturated carboxylic acid and (iii) 52-84.5wt.% of copolymerizable other monomers, having an average particle diameter of 900-2,500Angstrom and giving a latex film having a glass transition temperature of -10 to +50 deg.C and a gel content of 60-95wt.% and (B) 5-35wt.% (in terms of solid) of a polymer latex composed of 50-80wt.% of the component (i), 0.5-8wt.% of the component (ii) and 12-49.5wt.% of the component (iii), having an average particle diameter of 900-2,500Angstrom and giving a latex film having a glass transition temperature of -30 to -70 deg.C provided that the difference in the glass transition temperatures between the components A and B is >=30 deg.C.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-179599

(43) 公開日 平成5年(1993)7月20日

(51) Int.Cl. ⁵ D 21 H 19/56 19/44 // C 08 L 51/04	識別記号 LKY	府内整理番号 7142-4 J 7199-3 B 7199-3 B	F I D 21 H 1/28	技術表示箇所 A Z
審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 8 頁)				

(21) 出願番号 特願平3-361482

(22) 出願日 平成3年(1991)12月27日

(71) 出願人 000183288
住友ダウ株式会社
大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
(72) 発明者 石川 哲雄
大阪府豊中市西緑丘2-5-5-101
(72) 発明者 中森 弘
兵庫県尼崎市塚口町4-27-2
(72) 発明者 片山 良順
愛媛県新居浜市西原町2-5-13

(54) 【発明の名称】 紙塗工用ラテックス

(57) 【要約】

【構成】 下記重合体ラテックス (A) 65~95重量% (固形分換算) と重合体ラテックス (B) 5~35重量% (固形分換算) からなり、かつ、(A) と (B) のガラス転移温度 (T_g) 差が30℃以上である紙塗工用ラテックス。

重合体ラテックス (A)

ブタジエン15~40重量%、エチレン性不飽和カルボン酸0.5~8重量%、共重合可能な他の単量体52~84.5重量%からなり、900~2500オングストロームの平均粒子径を有し、かつ、ラテックスフィルムの T_g が-10~-50℃及びゲル含有率が60~95%である。

重合体ラテックス (B)

ブタジエン50~80重量%エチレン性不飽和カルボン酸0.5~8重量%、共重合可能な他の単量体12~49.5重量%からなり、900~2500オングストロームの平均粒子径を有し、かつ、ラテックスフィルムの T_g が-30~-70℃である。

【効果】 優れた表面強度、紙腰を有し、印刷ムラのな

い高品質の印刷用紙を提供する。

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記重合体ラテックス (A) 65~95重量% (固体分換算) と重合体ラテックス (B) 5~35重量% (固体分換算) からなり、かつ、(A) と (B) のガラス転移温度差が30°C以上であることを特徴とする紙塗工用ラテックス。

重合体ラテックス (A)

ブタジエン	15~40	重量%
エチレン性不飽和カルボン酸単量体	0.5~8	重量%
共重合可能な他の単量体	52~84.5	重量%

からなり、900~2500オングストロームの平均粒子径を有し、かつ、得られたラテックスフィルムのガラス転移温度が-10~-50°Cおよびゲル含有率が60~95%である重合体ラテックス (A)。

重合体ラテックス (B)

ブタジエン	50~80	重量%
エチレン性不飽和カルボン酸単量体	0.5~8	重量%
共重合可能な他の単量体	12~49.5	重量%

からなり、900~2500オングストロームの平均粒子径を有し、かつ、得られたラテックスフィルムのガラス転移温度が-30~-70°Cである重合体ラテックス (B)。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、紙塗工用ラテックスに関する。詳しくは、特に枚葉オフセット印刷において良好な表面強度、紙腰を有し、かつ、印刷ムラのない印刷用紙を得るために紙塗工用ラテックスに関するものである。

【0002】

【従来の技術】紙の印刷適性や光学適性を付与するために、従来より原紙表面に、カオリン、炭酸カルシウム、酸化チタン、サテンホワイト、水酸化アルミニウムなどの無機顔料、バインダーとしてステレン-ブタジエン系ラテックスなどの合成ラテックス、さらには補助バインダーあるいは保水剤としてデンプン、ポリビニルアルコール、カゼインなどの水溶性高分子を主体とした水性塗料が塗工されている。

【0003】ところで、最近はこのような塗工紙の軽量化、印刷スピードの高速化に伴い、特に枚葉オフセット印刷において、紙腰不足に起因する印刷作業性の低下が大きな問題となってきた。

【0004】その対策として塗工原紙のパルプ配合、叩★

重合体ラテックス (A)

ブタジエン	15~40	重量%
エチレン性不飽和カルボン酸単量体	0.5~8	重量%
共重合可能な他の単量体	52~84.5	重量%

からなり、900~2500オングストロームの平均粒子径を有し、かつ、得られたラテックスフィルムのガラス転移温度が-10~-50°Cおよびゲル含有率が60~95%である重合体ラテックス (A)。

重合体ラテックス (B)

ブタジエン	50~80	重量%
エチレン性不飽和カルボン酸単量体	0.5~8	重量%
共重合可能な他の単量体	12~49.5	重量%

からなり、900~2500オングストロームの平均粒子径を有し、かつ、得られたラテックスフィルムのガラス転移温度が-30~-70°Cである重合体ラテックス (B)。

* 5重量% (固体分換算) からなり、かつ、(A) と (B) のガラス転移温度差が30°C以上であることを特徴とする紙塗工用ラテックス。

からなり、900~2500オングストロームの平均粒子径を有し、かつ、得られたラテックスフィルムのガラス転移温度が-10~-50°Cおよびゲル含有率が60~95%である重合体ラテックス (A)。

★解度、塗料面からの対応が考えられるが種々の制約の中でなかなか検討が進まないというのが実態である。また、もう一つの対策として塗工層の剛性を高めることができられる。安易な方法としては、補助バインダーとして用いるデンプンの使用量を増やすことであるが、塗料粘度の上昇に伴う操作性の低下や紙質面への悪影響を考慮すると一定の限界がある。また、バインダーとして用いるラテックスポリマーの剛性を高めることも紙腰付与に有効であるが、表面強度の低下は避けられず、またダークトーン部における印刷ムラが発生しやすい塗工層となるなどの大きな問題を生じ、十分満足できる対応策が確立されていないのが現状である。

【0005】

【発明が解決する問題点】このような状況に鑑み、本発明者らは良好な表面強度および紙腰を有し、かつ、印刷ムラのない印刷用紙を得るために紙塗工用ラテックスを提供するものである。

【0006】

【問題点を解決するための手段】すなわち、本発明は、下記重合体ラテックス (A) 65~95重量% (固体分換算) と重合体ラテックス (B) 5~35重量% (固体分換算) からなり、かつ、(A) と (B) のガラス転移温度差が30°C以上であることを特徴とする紙塗工用ラテックスを提供するものである。

20

30

50

—620—

3

【0007】以下、本発明を詳細に説明する。重合体ラテックス(A)に用いるブタジエンは15~40重量%の範囲で使用される。15重量%未満では十分な表面強度が得られず、また、40重量%を超えると紙腰の発現が不十分となり好ましくない。好ましくは20~35重量%である。

【0008】重合体ラテックス(B)に用いるブタジエンは50~80重量%の範囲で使用される。50重量%未満では印刷ムラの改良効果が不十分であり、また、80重量%を超えると紙腰が低下し、さらにウエット強度も低下し好ましくない。好ましくは52~70重量%である。

【0009】重合体ラテックス(A)および(B)に用いられるエチレン性不飽和カルボン酸単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸などを挙げることができ、1種または2種以上用いることができる。重合体ラテックス(A)および(B)におけるエチレン性不飽和カルボン酸単量体はそれぞれ0.5~8重量%の範囲で使用される。0.5重量%未満では機械的安定性および表面強度が低下し、また、8重量%を超えるとラテックス粘度が高くなりすぎ取り扱いが困難になり好ましくない。好ましくは1~6重量%である。

【0010】重合体ラテックス(A)および(B)に用いられる共重合可能な他の単量体としては、ステレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、などの芳香族ビニル化合物、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキルアクリレート、グリシジルメタクリレート、ジメチルフマレート、ジエチルフマレートなどのエチレン性不飽和カルボン酸アルキルエステル化合物、 β -ヒドロキシエチルアクリレート、 β -ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレートなどのヒドロキシアルキル基含有化合物、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアノ化ビニル化合物、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミドなどのアミド系化合物が挙げられる。これらのなかで特にステレン、メチルメタクリレート、アクリロニトリル、 β -ヒドロキシエチルアクリレート、アクリルアミドが好ましく使用される。

【0011】重合体ラテックス(A)における共重合可能な他の単量体は52~84.5重量%の範囲で使用される。52重量%未満では紙腰の発現が不十分となり、また、84.5重量%を超えると表面強度が低下し好ましくない。好ましくは59~79重量%である。

【0012】重合体ラテックス(B)における共重合可能な他の単量体は12~49.5重量%の範囲で使用される。12重量%未満では紙腰およびウエット強度が低

10

4

下し、また、49.5重量%を超えると印刷ムラの改良効果が不十分となり好ましくない。好ましくは24~47重量%である。

【0013】重合体ラテックス(A)のガラス転移温度は-10~-50℃の範囲にあることが必要である。-10℃未満では紙腰が低下し、50℃を超えると表面強度が低下し好ましくない。また、重合体ラテックス(A)のゲル含有量は60~95重量%の範囲にあることが必要であり、この範囲から外れると表面強度が低下し好ましくない。

【0014】重合体ラテックス(B)のガラス転移温度は-30~-70℃の範囲にあることが必要である。-70℃未満ではウエット強度が低下し、-30℃を超えると印刷ムラの向上が期待できず好ましくない。

【0015】重合体ラテックス(A)および(B)の平均粒子径は何れも900~2500オングストロームの範囲にあることが必要である。900オングストローム未満ではラテックスの粘度が高くなりすぎるため取り扱いが困難になり、また、2500オングストロームを超えると表面強度が低下し好ましくない。好ましくは、1000~2000オングストロームである。

【0016】本発明においては、これら重合体ラテックス(A)と(B)をそれぞれ固形分換算で(A)6.5~9.5重量%および(B)5~35重量%となるように混合し、かつ、重合体ラテックス(A)と(B)のガラス転移温度差が30℃以上となるようにする必要がある。重合体ラテックス(A)の割合が6.5重量%未満では紙腰の発現が不十分となり、また、9.5重量%を超えると印刷ムラの向上が望めない。また、ガラス転移温度差が30℃未満であっても印刷ムラの向上は望めず、本発明の目的は達成されない。

【0017】上記重合体ラテックス(A)および(B)の製造方法としては、例えば連続乳化重合、一括乳化重合、二段乳化重合、分割添加乳化重合などの公知の乳化重合法が採用できる。また、乳化重合に際し、公知の乳化剤、連鎖移動剤、重合開始剤、キレート化剤等一般の乳化重合に用いられている添加剤、助剤が使用できる。

【0018】乳化剤としては、高級アルコールの硫酸エチル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸塩、脂肪族スルホン酸塩、脂肪族カルボン酸塩、非イオン性界面活性剤の硫酸エチル塩等のアニオン性界面活性剤、ポリエチレングリコールのアルキルエチル型、アルキルフェニルエーテル型、アルキルエーテル型等のノニオン性界面活性剤が1種または2種以上で用いられる。

【0019】連鎖移動剤としては、n-ヘキシルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、t-オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、n-ステアリルメルカプタンなどのアルキルメルカプタン、ジメチルキサントゲンジサルファイ

30

40

50

5

ド、ジエチルキサントゲンジサルファイド、ジイソプロピルキサントゲンジサルファイドなどのキサントゲン化合物、 α -メチルスチレンダイマー、ターピノレン、テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラメチルチウラムモノスルフィドなどのチウラム系化合物、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、ステレン化フェノールなどのフェノール系化合物、アリルアルコールなどのアリル化合物、ジクロロメタン、ジブロモメタン、四塩化炭素、四臭化炭素などのハロゲン化炭化水素化合物、トリフェニルエタン、ペンタフェニルエタン、アクリレイン、メタアクリレイン、チオグリコール酸、2-エチルヘキシリチオグリコレートなどが挙げられ、1種または2種以上使用することができる。

【0020】開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム等の水溶性開始剤、過酸化ベンゾイル等の油溶性開始剤あるいはレドックス系開始剤が使用できる。

【0021】本発明の紙塗工用ラテックスは、顔料、さらに必要に応じてその他の補助バインダーと共に水性分散液として調整される。

【0022】この際、固形分換算で顔料100重量部に対し、本発明の紙塗工用ラテックスが8~25重量部、その他の補助バインダーが0~30重量部使用できる。本発明の紙塗工用ラテックスの使用量が8重量部未満では、表面強度が不足し、また、25重量部を超えると白紙光沢が低くなり、さらにインキ乾燥性が悪くなるため好ましくない。

【0023】ここで、顔料としては、カオリンクレー、タルク、硫酸バリウム、酸化チタン、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、酸化亜鉛、サチンホワイトなどの無機顔料、ポリスチレンラテックスのような有機顔料が挙げられ、これらは単独あるいは混合して使用される。

【0024】また、その他の補助バインダーとしては、デンプン、酸化デンプン、エステル化デンプン等の変性デンプン、大豆タンパク、カゼイン等の天然バインダー、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニルラテックス、アクリル系ラテックス等の合成ラテックスが使用される。

【0025】本発明の紙塗工用ラテックスを用いて水性塗料を調整する際には、さらにその他の助剤、例えば分散剤(ビロリン酸ナトリウム、ポリアクリル酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウムなど)、消泡剤(ポリグリコール、脂肪酸エステル、リン酸エステル、シリコーンオイルなど)、レベリング剤(ロート油、ジシアミド、尿素など)、防腐剤、耐水化剤(ホルマリン、ヘキサミン、メラミン樹脂、尿素樹脂、グリオキサ

10

20

30

40

6

ルなど)、離型剤(ステアリン酸カルシウム、パラフィンエマルジョンなど)、蛍光染料、カラー保水性向上剤(カルボキシメチルセルロース、アルギン酸ナトリウムなど)が必要に応じて添加される。

【0026】なお、水性塗料を調整する際には、あらかじめ重合体ラテックス(A)と(B)を混合した後、顔料等と配合してもよく、また、顔料分散時に重合体ラテックス(A)と(B)をそれぞれ別々に添加してもよい。

【0027】このようにして調整された水性塗料組成物は、一般的のコート紙製造に用いられるブレードコーナー、エアナイフコーナー、ロールコーナー、ブラシコーナー、カーテンコーナー、バーコーナー、グラビアコーナー、サイズプレスコーナー等の塗工装置を設けたオノマシンあるいはオフマシンコーナーによって原紙上に一層あるいは多層に分けて塗工される。その際の塗料組成物の固形分濃度は、一般に40~70重量%であるが、操業性の面より45~67重量%の範囲であることが好ましい。

【0028】【実施例】以下に実施例をあげて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。なお、用いられる部および%は断りのない限り全て重量部および重量%を意味する。

【0029】重合体ラテックスの製造

10リットルの耐圧容器に表-1に示す部数の各化合物、乳化剤、連鎖移動剤を所定量仕込み、さらに過硫酸カリウム0.8部、炭酸水素ナトリウム0.4部および純水90部を仕込み攪拌しながら69℃で乳化重合を行った。得られた重合体ラテックスの重合転化率は何れも98%以上であった。次いで、水酸化ナトリウム水溶液で重合体ラテックスのPHを6.5に調整した後に、水蒸気蒸留にて未反応单量体を除去し、表-1に示す各重合体ラテックスを得た。

【0030】数平均粒子径

電子顕微鏡により測定する。(粒子数500の数平均)

【0031】ゲル含有量

室温乾燥にてラテックスフィルムを作製する。その後ラテックスフィルム約1.0グラムを正確に秤量後、400ccのトルエンに入れ48時間放置溶解し300メッシュの金網で濾過後、乾燥し、金網上のトルエン不溶分(ゲル)を測定し、ゲル含有量を算出する。

【0032】ガラス転移温度

室温乾燥にてラテックスフィルムを作製し、示差走査熱量計を用いて測定した。

【0033】

【表1】

表-1

ラテックスNo.	a-1	a-2	a-3	b-1	b-2	b-3	x-1	x-2	x-3	x-4
-化合物-										
アタジエン	2.0	3.5	3.0	5.5	6.5	7.0	3.0	2.5	4.5	9.0
スチレン	6.5	3.6	4.5	3.0	16.5	15	3.5	6.5	3.1	5
メチルメタクリレート	1.0	2.0	1.5	1.0	1.5	1.0	2.5	5	1.0	1.0
アクリロニトリル		5	5	2	1	2	1	2	1	2
β-ヒドロキシエチルアクリレート	2	1	1	2	2	2.5	2	2	1	3
イタコ酸	3		1.5	2	1	1	2	2	1	3
フマル酸			1.5							
アクリル酸										
メタクリル酸										
-連鎖移動剤-										
1-ドデシルメルカバタン	0.4	0.5	0.6	0.9	0.8	0.8	0.6	0.6	0.7	0.8
ターピノレン		1.0				2.0	2.5	1.5	2.5	
α-メチルスチレンダイマー			1.0						1.0	2.5
-乳化剤-										
ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ	0.6	0.8	0.5	0.6	0.5	0.4	0.4	0.2	0.5	0.3
平均粒子径(オングストローム)	1500	1150	1800	1250	1600	1820	2700	1650	1300	2300
ガラス転移温度(℃)	30	5	15	-30	-50	-60	16	25	-10	-80
ゲル含有量(%)	80	85	68	70	70	65	69	45	75	80

【0034】-塗料組成物の調整・性能評価-

得られた各重合体ラテックスを用いて紙塗工用パインダーハーとしての性能評価を実施した。塗料処方は表-2に示した如くであり、また、塗工条件および表面仕上げ条件は表-3のとおりである。

【0035】

【表2】

9

10

* 【0036】
【表3】

塗料処方	
カオリンクレー	55部
炭酸カルシウム	45部
変性デンブン	3部
重合体ラテックス（合計）	12部
	10

*

塗工および仕上げ条件	
原 紙	坪量 55 g/m ² の上質紙
コーテー	ブレードコーテー
コート量	12 g/m ² （片面）
塗工速度	100 m/m
乾 燥	150 °C × 6秒（熱風）
仕上げ条件	ベンチスケールスーパーカレンダー使用 50 °C × 55 Kg/cm × 2 n i p s で処理

【0037】得られた塗工紙の表面強度、紙腰、印刷ムラは以下の方法により評価した。評価結果を表-4および表-5に示す。

【0038】ウエット強度

R I 印刷機で湿し水を用いて印刷した際のピッキングの程度を肉眼で判定し、1級（最も良好）～5級（最も悪い）の5段階で評価した。4回の平均値を示す。

【0039】ドライ強度

湿し水を用いない以外はウエット強度測定方法と同様の方法で評価した。

【0040】紙 腰

抄紙方向およびそれと垂直方向となるような2種類の短

冊状塗工試験片（幅15 mm）を作製した。常法によりクラークスティフネステスターで臨界長を求め、それぞれ2方向の平均値を算出した。4回の平均値を示す。

【0041】印刷ムラ

R I 印刷機を用い、トラッピング試験の方法により、1色目黄インク0.4 c c、2色目紅インキ0.3 c cの2色重ね印刷を行い、2色目の紅インキの転移均一性を目視にて評価した。印刷ムラの少ないものから◎～××の順で判定した。

【0042】

40 【表4】

11

12

表-4

	実施例					比較例		
	1	2	3	4	5	1	2	3
-ラテックス配合-								
重合体ラテックス(A)	a-1	a-2	a-2	a-3	a-3	a-1	a-3	—
重合体ラテックス(B)	b-1	b-2	b-3	b-2	b-2	—	—	b-1
(A) / (B)	80/20	80/20	90/10	70/30	90/10	100/0	100/0	0/100
-評価結果-								
ウェット強度	2.0	1.8	2.0	2.0	1.7	2.0	1.7	3.5
ドライ強度	2.0	1.5	1.5	1.8	1.6	2.5	1.5	2.5
紙厚 (mm)	37	32	32	32	34	36	33	20
印刷ムラ	○	○	○	○	○	XX	X	○

【表5】

表-5

		比 較 例							
		4	5	6	7	8	9	10	
-ラテックス重合-									
重合体ラテックス (A)	x-1	x-2	x-3	a-2	a-2	a-2	a-2	a-3	
重合体ラテックス (B)	b-1	b-1	b-1	x-4	b-1	b-1	b-1	x-3	
(A) / (B)	80/20	80/20	90/10	70/30	50/50	50/50	97/3	80/20	
-評価結果-									
ウェット強度	3.5	2.0	2.0	4.0	2.3	2.3	1.9	1.7	
ドライ強度	2.2	3.8	1.8	2.5	1.8	1.8	2.2	1.4	
紙幅 (mm)	32	34	23	25	23	23	30	32	
印刷ムラ	○	○	△	○	○	○	△	×	